

MENU

SEARCH

INDEX

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 08153513

(43)Date of publication of application:
11.06.1996

(51)Int. Cl.

H01M 4/02
H01M 10/40(21)Application number:
06317792

(71)Applicant: SONY CORP

(22)Date of filing: 29.11.1994 (72)Inventor: KATO NAOPYUKI
YAMAMOTO YOSHIKATSU

(54) MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a positive electrode active material of a battery that resists refinement even after repeated charge and discharge under heavily loaded conditions and has a high energy density by using powders with a predetermined tap density in manufacturing the active material from an Li compound and powders of a metallic salt, a metal oxide or a metal hydroxide. CONSTITUTION: When an Li compound and powders of either a metallic salt or a metal oxide are mixed and baked to manufacture a positive electrode active material, powders of a metallic salt, a metal oxide, or a metal hydroxide with a tap density of 1.4g/cc or more are used. The metallic salt, metal oxide, or metal hydroxide powders with a tap density of 1.4g/cc or more are normally a spherical or semi-spherical aggregate of fine primary particles closely held together. Since such powders have large contact areas among them, when baked together with the Li compound the powders produce a highly solid and strong Li-metal complex oxide. In a battery which uses this oxide as positive electrode active material, the positive electrode active material retains its solid form even after repeated charge and discharge under heavily loaded

RECEIVED
MAY 19 2000
TECHNICAL STAFF

conditions and is thus kept from refinement, providing a good cycle characteristic.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

MENU

SEARCH

INDEX

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-153513

(43) 公開日 平成8年(1996)6月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	C			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-317792	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 11 月 29 日	(72) 発明者	加藤 尚之 東京都渋谷区渋谷 2 丁目 22 番 3 号 株式会社 社ソニー・エナジー・テック内
		(72) 発明者	山本 佳克 東京都渋谷区渋谷 2 丁目 22 番 3 号 株式会社 社ソニー・エナジー・テック内
		(74) 代理人	弁理士 小池 晃 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 リチウム化合物と、金属塩、金属酸化物または金属水酸化物のいずれかの粉末を混合、焼成して正極活物質を製造するに際して、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物の粉末としてタップ密度が 1.4 g/cc 以上のものを用いる。

【効果】 緻密で強固な正極活物質が製造できる。このように緻密で強固な正極活物質を用いる電池では、重負荷条件下で充放電を繰り返した場合でも、正極活物質の形態が維持されて微細化が抑えられ、良好なサイクル特性を発揮し、高エネルギー密度が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム化合物と、金属塩、金属酸化物または金属水酸化物のいずれかの粉末を混合、焼成して正極活性物質を製造するに際して、

金属塩、金属酸化物、金属水酸化物の粉末のタップ密度が、 1.4 g/cc 以上であることを特徴とする正極活性物質の製造方法。

【請求項2】 金属塩、金属酸化物、金属水酸化物の粉末の粒径が、 $5\sim 40\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の正極活性物質の製造方法。

【請求項3】 リチウム化合物と焼成する粉末が、水酸化コバルト、水酸化ニッケルあるいはそれらの混合物またはコバルト及びニッケルを含有する水酸化物であることを特徴とする請求項1記載の正極活性物質の製造方法。

【請求項4】 リチウム化合物と焼成する粉末が、ニッケル、コバルト及び鉄を含有する水酸化物であることを特徴とする請求項3記載の正極活性物質の製造方法。

【請求項5】 リチウム化合物と焼成する粉末が、ニッケル、コバルト及びマンガン含有する水酸化物であることを特徴とする請求項3記載の正極活性物質の製造方法。

【請求項6】 リチウム化合物と焼成する金属水酸化物の粉末が、金属塩を溶解させた水溶液にアルカリ性水溶液を混合、攪はんして金属水酸化物の一次粒子を生成し、これを核に混合焼成して生成された二次粒子であることを特徴とする請求項1記載の正極活性物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池で用いられる正極活性物質の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子技術の進歩により電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、供給電源として使用される二次電池に対しても高エネルギー密度であることが強く求められるようになっている。

【0003】 従来よりこれらの電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等の水溶液系電池が挙げられる。しかし、これらの水溶液系電池は、放電電位が低く、電池重量および電池体積が大きくなり、上述の高エネルギー密度化の要求に十分に応えることができない。

【0004】 一方、最近、負極活性物質に金属リチウムやリチウム合金を用いるリチウム二次電池が、これらの要求を満たす電池システムとして注目され、盛んに研究が行われている。しかし、このリチウム二次電池は、サイクル寿命、安全性、急速充電性能等の問題が認識されるようになり、これが実用化に対する大きな障害になっている。

【0005】 例えば、金属リチウムを負極活性物質に用い

る電池系では、充放電の繰り返しに際して負極で金属リチウムが溶解、析出するが、この析出時に金属リチウムがデンドライト状に結晶成長して正極にまで到達し、その結果、内部短絡が誘発される虞れがある。また、リチウム合金を負極活性物質に用いる電池系では、充放電の繰り返しに伴って負極のリチウム合金が微細化し、負極としての性能が損なわれる。リチウム二次電池は、このような不利な特性があることから、一部コイン型で実用化されているに過ぎない。

10 【0006】 そこで、これらの問題点を解決する二次電池として、炭素材料のようなリチウムイオンをドープ且つ脱ドープすることが可能な物質を負極活性物質とするリチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）の研究開発が盛んに行われている。

【0007】 このリチウムイオン二次電池は、電池系内でリチウムが金属状態に存在しないため、リチウム金属のデンドライト状結晶成長等が起因するサイクル劣化や安全性に対する不安がない。しかも、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル・水素電池と比較して、自己放電が少なく、メモリー効果もないというメリットを有している。

【0008】 このリチウムイオン二次電池は、特に、正極活性物質として酸化還元電位の高いリチウム化合物を用いることにより、電池電圧が高く、高エネルギー密度を発揮するようになる。そのようなリチウム化合物を用いたかたちで、例えば 8 mV/VTR 、 C/D プレーヤー、ラップトップ・コンピューター、セルラードレフォン等の携帯用電子機器の電源として商品化が続く開始されており、今後、この分野で大いに期待されている二次電池である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、携帯用電子機器では消費電流がますます大きくなる傾向にあり、二次電池としては高エネルギー密度であるとともに重負荷放電にも対応できることが求められるようになってい

る。それに加えて、ユーザーからは使用が必要ときに直ちに使用できる二次電池が望まれており、急速充電性能の改善への要求も大きい。

40 【0010】 このような点から見ると、非水電解液二次電池は、重負荷条件で充放電を繰り返し、電池容量が極端に低下するといった問題があり、重負荷特性についてはニッケル・カドミウム電池、鉛電池のような水溶液系電池に比べて劣っていると言わざるを得ない。

【0011】 このように重負荷特性が不十分になっているのは、まず、電解液の特性に起因していると考えられる。

【0012】 すなわち、非水電解液二次電池では、電解液として、高誘電率溶媒と低粘度溶媒を混合した非水系の溶媒に支持電解質を溶解したものが用いられている。低粘度溶媒を用いるのは、高誘電率溶媒の粘度が比較的

高いからであり、そのような低粘度溶媒を用いても、この電解液は水溶液系の電解液に比べて粘度が非常に高く、導電率が水溶液系の電解液の1/40程度と極めて低い。これが重負荷特性を低めている理由の一つである。しかし、電解液の粘度が高いのは、非水系の溶媒を用いている都合上基本的に回避するのは難しいと言える。

【0013】このほか、非水電解液二次電池では、重負荷条件下で充放電を繰り返すと正極活性物質が微細化し、これが電池容量を低下させることが知られている。非水電解液二次電池の正極活性物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ 等のリチウム含有複合酸化物が用いられている。

【0014】これらリチウム含有複合酸化物は、化1で示される層状構造を呈している。

【0015】

【数1】



【0016】充電によってリチウムが脱ドーパされると、酸素層間の反発によってC軸が伸び、結晶格子が膨張する。一方、放電によってリチウムがドーパされると、これと逆の現象が生じて結晶格子が収縮する。リチウム含有複合酸化物では、特に重負荷条件下で充放電が行われると、このような結晶格子の膨脹、収縮によって大きなストレスをうけ、微細化する。正極活性物質が微細化すると、導電材との接触が悪くなり、これによって電池容量が低下することになる。

【0017】このため、このような充放電に伴った正極活性物質の微細化を抑制する以下のような方法が提案されている。まず、(1)正極活性物質の粒子径を最適化する方法(特開平5-151988号公報)：正極活性物質の粒子径を特定の範囲に設定することにより、電池のサイクル特性が改善される。(2)正極活性物質に異種金属を添加、固溶する方法(特開昭63-121258号公報)：正極活性物質に異種金属を添加することにより、正極の過電圧を小さくすることができる。(3)正極活性物質原料を造粒する方法(特開平5-290849号公報)：原料の粒子径よりも活性物質粒子径を大きくする、等である。

【0018】しかしながら、(1)の正極活性物質の粒子径を最適化する方法では、サイクル特性は改良されるものの、逆に負荷特性が低下する傾向があり、実用的な方法ではない。

【0019】(2)の正極活性物質に異種金属を添加、固溶する方法では、異種金属の存在によって過電圧が小さくなり、サイクル特性は改善されるが、活性物質自身の充放電能力が損なわれて電池容量が小さくなる欠点が見られる。

【0020】(3)の正極活性物質原料を造粒する方法では、造粒により得られた正極活性物質の粒子径は確かに大

きいが、粒子間の結着力がそれほど大きくないため、圧縮や衝撃、振動が与えられると、粒子が崩壊し、サイクル特性を改良するには完全な方法ではない。

【0021】このように従来より提案されている方法は、電池の性能をトータルに改善するものではなく、重負荷条件下においても、良好なサイクル特性、高いエネルギー密度が得られるものとするには、この他の対策を講じる必要がある。

【0022】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、重負荷条件下で繰り返し充放電されても、微細化することなく、電池に高エネルギー密度、良好なサイクル特性を付与できる正極活性物質の製造方法を提供することを目的とする。

【0023】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、タップ密度がある程度大きい原料を用いることにより、重負荷条件下で充放電を行った場合でも微細化しない緻密で強固な正極活性物質が製造されたとの知見を得るに至った。

【0024】本発明は、このような知見に基づいて完成されたものであって、リチウム化合物と、金属塩、金属酸化物または金属水酸化物のいずれかの粉末を混合、焼成して正極活性物質を製造するに際して、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物の粉末のタップ密度が、 1.4 g/cc 以上であることを特徴とするものである。

【0025】また、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物の粉末の粒径が、 $5\sim 40\mu\text{m}$ であることを特徴とするものである。

【0026】さらに、リチウム化合物と焼成する粉末が、水酸化物コバルト、水酸化ニッケルあるいはそれらの混合物またはコバルト及びニッケルを含有する水酸化物であることを特徴とするものである。

【0027】また、さらに、リチウム化合物と焼成する粉末が、ニッケル、コバルト及び鉄を含有する水酸化物であることを特徴とするものである。

【0028】また、リチウム化合物と焼成する粉末が、ニッケル、コバルト及びマンガンを含有する水酸化物であることを特徴とするものである。

【0029】さらに、リチウム化合物と焼成する金属水酸化物の粉末が、金属塩を溶解させた水溶液にアルカリ性水溶液を混合、攪はんして金属水酸化物の一次粒子を生成し、これを核に混合焼成して生成された二次粒子であることを特徴とするものである。

【0030】正極活性物質となるリチウム含有複合酸化物 Li_xMO_2 (但し、Mは1種類以上の遷移金属を表す)は、リチウム化合物と、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物のいずれかの粉末を、所望の組成比に応じた混合率で混合し、例えば $600\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより生成される。

【0031】本発明では、このようにしてリチウム金属

複合酸化物を生成するに際して、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物の粉末としてタップ密度が 1.4 g/cc 以上のものを用いることとする。

【0032】タップ密度とは、図1に示す石山式容積試験機で測定されるものである。

【0033】この試験機は、底面にゴム板1が敷設されている試験箱2内に、容量 20 ml の目盛り付き試験管が収容される2本の金属管3と、この金属管3を所定の高さから落下させるための回転翼5を有して構成されている。

【0034】上記金属管3は、図2に示すように、容量 20 ml の目盛り付き試験管6（容量 20 ml 、重さ $1.5 \sim 1.6 \text{ g}$ 、高さA： $17.4 \sim 17.6 \text{ mm}$ 、外径B： $1.6 \sim 1.7 \text{ mm}$ 、内径： $1.4 \sim 1.5 \text{ mm}$ ）に足る大きさとしており、試験箱2内に上下動に支持されている。この金属管3には、上部にツバ部7が設けられ、またその開口部が蓋8によって閉じられるようになっている。この蓋8とツバ部7とはパネ9によって連結され、パネ9の伸展によって蓋8が外され、試験管6の出し入れが可能となされるときに、当該金属管3が上下動したときにパネ9の弾力性によって蓋8が外れないようになっている。

【0035】上記回転翼5は上記2本の金属管3の間に配置されている。この回転翼5は、図3に示すように、等間隔に取り付けられたカギ状の2枚の翼10を有しており、上記試験箱2の左右壁面を貫通している回転軸12、13によって所定の高さ位置に支持されている。すなわち、この回転翼5は、2枚の翼10がそれぞれ上側に来るときに上記金属管3のツバ部7の下面に当接し、さらに回転することでこのツバ部7を持ち上げ、これによって金属管3の底部のゴム板1からの高さhが 4.5 mm となるような位置に支持されている。

【0036】なお、この回転翼5を支持する一方の回転軸13は、試験箱2の外側に設置されたモータ14に連結され、上記回転翼5がモータ14の駆動力によってこの回転軸13を介して回転されるようになっている。また、回転翼5を支持する他の一方の回転軸12には、カウンタ14が取り付けられ、これによって回転翼5の回転回数が測定されるようになっている。

【0037】したがって、上記金属管3は、モータ14によって回転翼5が回転し2枚の翼10がツバ部7に離接する度に、底面より 4.5 mm 高い位置に持ち上げられ、その位置からゴム板1に落下される。そして、その落下回数は、上記カウンタ14によって測定されることになる。

【0038】このような試験機によるタップ密度の測定は以下のように行う。

【0039】まず、精秤した試料 $5 \sim 10 \text{ g}$ （例えば 10 g ）を、 20 ml の目盛り付き試験管6に静かに投入し、この時の容積（見かけ嵩密度）を目盛りによって読

み取る。そして、このようにして試料がセットされた試験管6を金属管3の中に収容して蓋8を閉じ、回転翼5を回転させて、金属管3を底面より 4.5 mm 高い位置から落下させるといった落下操作を2秒間に1回の割合で400回行う。このように金属管3を落下させた後、試験管3内の試料の容積（永久嵩密度）を目盛りによって読みとり、以下の式に基づいてタップ密度を算出する。但し、この試験は、試験管4本について行い、タップ密度の算出はその平均値を用いて行う。

10 【0040】

嵩密度（ g/cc ）＝試料（ g ）／容積（ cc ）
本発明では、リチウム化合物と焼成させる金属塩、金属酸化物あるいは金属水酸化物の粉末として、このようにして測定されるタップ密度が 1.4 g/cc 以上のものを用いる。タップ密度の大きな金属塩、金属酸化物あるいは金属水酸化物の粉末は、通常、細かい一次粒子が緻密に接続した球状または球状に類似した凝集体（二次粒子）を呈している。このような粉末は、粉末同士の接触面積が大きいため、リチウム化合物と焼成したときに焼結反応が十分に進行し、緻密性が高く、強固なリチウム金属複合酸化物が生成される。この緻密で強固なリチウム金属複合酸化物を正極活物質とする電池では、重負荷条件下で充放電を繰り返した場合でも正極活物質がその緻密な形態を維持し、微細化が抑えられる。したがって、正極活物質と導電材との接触性が確保され、良好なサイクル特性が得られることになる。

【0041】そして、特に、金属塩、金属酸化物あるいは金属水酸化物の粉末として、タップ密度が 1.4 g/cc 以上であるとともに平均粒径が $5 \sim 40 \mu\text{m}$ のものを用いると、より層緻密で強固な正極活物質が得られ、電池の重負荷特性をさらに改善できることになる。

【0042】ここで、金属塩、金属酸化物あるいは金属水酸化物の粉末としては、具体的には金属としてコバルト、ニッケル、マンガ、鉄の少なくとも1種類以上を含むものが用いられる。

【0043】このうち金属塩としては、これらコバルト、ニッケル、マンガ、鉄を少なくとも1種類以上含む炭酸塩、硝酸塩が好ましい。

【0044】また、金属水酸化物は、上記金属塩を溶解させた水溶液にアルカリ性水溶液を混合、攪はんして金属水酸化物の一次粒子を生成し、これを核に混合焼成して生成された二次粒子が用いられる。例えば、水酸化コバルト、水酸化ニッケルあるいはそれらの混合物またはコバルト及びニッケルを含有する水酸化物、ニッケル、コバルト及び鉄を含有する水酸化物、ニッケル、コバルト及びマンガンを含有する水酸化物が好適である。

【0045】さらに、金属酸化物としては、上記金属塩や金属水酸化物を熱処理して得られたものが好ましい。

【0046】以上のようにして製造されるリチウム含有複合酸化物は、以下のような負極活物質、非水電解液と

組み合わせて非水電解液二次電池に用いられる。

【0047】リチウム含有複合酸化物としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等が好ましい。

【0048】負極の活物質としては、リチウムをドープ、脱ドープすることが可能な炭素材料が用いられる。そのような炭素材料としては、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成（フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等が使用可能である。特に、好ましいのは（002）面の面間隔が3.70オングストローム以上、真密度1.70g/cc未満であり、かつ空気気流中における示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有しない炭素材料である。

【0049】電解液としては、リチウム塩を支持電解質とし、これを有機溶媒に溶解させた電解液が用いられる。

【0050】有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用される。

【0051】電解質としては、リチウム電池用として通常使用されている LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等が単独もしくは2種類以上を混合して使用される。

【0052】また、電解液の代わりに固体電解質を用いるようにしても良い。固体電解質としても従来より公知のものがいずれも使用可能である。

【0053】電池は、以上のような正極活物質よりなる正極、負極活物質よりなる負極及び非水電解液を、例えば鉄製の電池缶内に収納し、当該電池缶と電池蓋をかしめ密閉して構成される。上記正極、負極はリード部材によってそれぞれ電池蓋、電池缶に接続され、この電池蓋あるいは電池缶とリード部材を介して外部から通電されるようになる。なお、このような電池では、過充電等の異常時に、電池の内圧上昇に応じて電池系内の電流を遮断する、電流遮断機構を設け、安全性の向上を図るようにしても良い。

【0054】また、電池形状は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ペーパー型等いずれでも良い。

【0055】

【作用】本発明では、リチウム化合物と、金属塩、金属酸化物あるいは金属水酸化物のいずれかの粉末を、混合、焼成して正極活物質を製造するに際して、金属塩、金属酸化物あるいは金属水酸化物のいずれかの粉末とし

てタップ密度が1.4g/cc以上のものを用いる。

【0056】タップ密度が1.4g/cc以上と大きな金属塩、金属酸化物あるいは金属水酸化物の粉末は、通常、細かい一次粒子が緻密に接続した球状または球状に類似した凝集体（二次粒子）を呈している。このような粉末は、粉末同士の接触面積が大きいため、リチウム化合物と焼成したときに焼結反応が十分に進行し、緻密性が高く、強固なリチウム金属複合酸化物が生成される。

【0057】この緻密で強固なリチウム金属複合酸化物を正極活物質とする電池では、重負荷条件下で充放電を繰り返した場合でも、正極活物質がその緻密な形骸を維持し、微細化が抑えられる。したがって、正極活物質と導電材との接触性が確保され、良好なサイクル特性を発揮する。

【0058】なお、特に、金属塩、金属酸化物あるいは金属水酸化物の粉末として、タップ密度が1.4g/cc以上であるとともに平均粒径が5~40μmのものを用いると、より一層緻密で強固な正極活物質が得られ、そのような正極活物質を用いることで電池の重負荷特性がさらに改善されることになる。

【0059】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0060】実施例1

本実施例で作成した非水電解液二次電池を図4に示す。本実施例では、まず、このような非水電解液二次電池を作成するに当たり、正極活物質の原料となる金属水酸化物（水酸化ニッケル・コバルト粉末 $\text{Ni}_0.9\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ ）を以下のようにして生成した。

【0061】硝酸ニッケルと硝酸コバルトを、ニッケル：コバルト（モル比）＝9：1となるように混合、溶解して調製した水溶液に、水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり攪はんしながら投入し、非常に微細な水酸化ニッケル・コバルト粉末を沈澱、形成した。そして、この形成された微細な水酸化ニッケル・コバルト粉末を核にして、混合熱成することで二次粒子を形成した。この水酸化ニッケル・コバルト粉末の電子顕微鏡写真を図5に示す。このようにこの水酸化ニッケル・コバルト粉末は、球状もしくは球状に類似した形状を呈していた。また、この水酸化ニッケル・コバルト粉末は、タップ密度が1.4g/ccであり、平均粒径が23μmであった。

【0062】正極2は、以上のようにして生成された水酸化ニッケル・コバルト粉末とリチウム水酸化物を原料にして次のようにして作製した。

【0063】上記水酸化ニッケル・コバルト粉末と、水酸化リチウム粉末を、 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})$ （モル比）＝1/1となるように混合し、酸素存在雰囲気下、温度750℃で5時間焼成した後、粉砕することで正極活物質となる $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を得た。

【0064】そして、この $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2.91}$ 重量%と、導電材となるグラファイト6重量%、ポリフッ化ビニリデン3重量%を混合して正極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させることで正極合剤スラリーとした。この調製された正極合剤スラリーを、正極集電体10であるアルミニウム箔に塗布、乾燥した後、ローラプレス機で圧縮成形することで帯状正極2を作製した。

【0065】一方、負極1は次のように作成した。

【0066】出発原料に石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10〜20%導入(酸素架橋)した後、不活性ガス中、温度1000℃で焼成することでガラス状炭素材料に近い性質の難黒鉛化性炭素材料を生成した。

【0067】このようにして得られた炭素材料を負極活物質とし、これの90重量%と、結着材となるポリフッ化ビニリデン10重量%を混合して負極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させることで負極合剤スラリーとした。この調製された負極合剤スラリーを、負極集電体9である銅箔の両面に塗布、乾燥した後、ローラプレス機で圧縮成形することで帯状負極1を作製した。

【0068】以上のように作成された帯状の負極1と正極2を、厚さ25 μm の微多孔性ポリプロピレンフィルムであるセパレータ3を介して、負極1、セパレータ3、正極2の順に積層し、多数回巻回することにより渦巻式電極体を作成した。

【0069】このように作成した渦巻式電極体をニッケル鍍金を施した鉄製の電池缶5に収納し、この渦巻式電極体上下両面に絶縁板4を配置した。次いで、正極2、負極1の集電を行うために、アルミニウム製リード13を正極集電体11から導出し、電池蓋に取り付けられた電流遮断装置8とPTC素子9よりなる安全弁装置に溶接し、ニッケルリード12を負極集電体10から導出して電池缶5に溶接した。

【0070】そして、電池缶5の中に、プロピレンカー*

*ポネート50容量%、メチルエチルカーボネート50容量%の混合溶媒に LiPF_6 を1モルなる濃度で溶解させた電解液を注入した後、アスファルトを塗布したガスケット6を介して電池蓋7と電池缶をかしめることで電池蓋を固定し直径18mm、高さ65mmの円筒型電池を作成した。

【0071】実施例2〜実施例8

混合熱成条件を変えることで、表1に示すタップ密度、平均粒径の水酸化ニッケル・コバルト($\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$)粉末を生成し、これとリチウム水酸化物を原料として $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を生成した。このようにして生成された $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を正極活物質として用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作成した。

【0072】比較例1

混合熱成条件を変えることで、表1に示すようにタップ密度、平均粒径が適正範囲から外れる水酸化ニッケル・コバルト($\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$)粉末を生成し、これとリチウム水酸化物を原料として $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を生成した。このようにして生成された $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を正極活物質として用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作成した。

【0073】以上のようにして作成した円筒型非水電解液二次電池について、温度23℃下、充電電圧4.20V、充電電流1000mAなる条件で2.5時間充電を行った後、放電電流1000mA、終止電圧2.75Vなる条件で放電を行うといった充放電サイクルを繰り返した。そして、その際の2サイクル目の容量(初期容量)と300サイクル目の容量を測定し、容量維持率(300サイクル目の容量/2サイクル目の容量 $\times 100$)を求めた。その結果を、正極活物質の原料として用いた水酸化ニッケル・コバルト粉末のタップ密度、平均粒径と併せて表1に示す。

【0074】

【表1】

	タップ密度 (g/cc)	平均粒径 (μm)	初期容量 (mAh)	容量維持率 (%)
比較例1	0.8	23	1150	67.1
実施例1	1.4	23	1135	82.5
実施例2	2.0	25	1130	84.1
実施例3	2.3	22	1130	85.0
実施例4	2.0	2	1165	72.3
実施例5	2.0	5	1160	82.0
実施例6	2.0	10	1140	83.0
実施例7	2.0	40	1090	84.6
実施例8	2.0	44	960	84.8

【0075】表1に示すように、タップ密度が1.4g※50※/cc以上の水酸化ニッケル・コバルト粉末を正極活物質

質の原料に用いた実施例1～実施例8の電池は、100 mAの重負荷条件において、いずれも高い容量維持率が得られる。

【0076】これに対して、タップ密度が0.8 g/ccと小さい水酸化ニッケル・コバルト粉末を正極活性物質の原料に用いた比較例1の電池は、67.1%程度の小さい容量維持率しか得られない。

【0077】このことから、リチウムと複合させる金属成分原料としてタップ密度が1.4 g/cc以上のものを用いることは、重負荷に耐え得る緻密で強固な正極活性物質を得る上で有効であることがわかった。

【0078】但し、タップ密度が1.4 g/cc以上の水酸化ニッケル・コバルト粉末を正極活性物質の原料に用いた電池においても、水酸化ニッケル・コバルト粉末の平均粒径が2 μmと小さい場合（実施例4）には、正極活性物質の緻密性が十分に高まらず、容量維持率が他に比べて小さい値になっている。また平均粒径が4.4 μmと大きい場合（実施例8）には、正極活性物質の利用率が低下し、初期容量が小さい値になっている。

【0079】このことから、リチウムと複合させる金属成分原料としては、タップ密度が1.4 g/cc以上で*

* するとともに平均粒径が5～40 μmのものを用いるのがより好ましいことがわかる。

【0080】実施例9～実施例16

水溶液に溶解させる金属塩の混合比を変えることで表2に示す組成比の金属水酸化物粉末を生成し、これとリチウム水酸化物粉末を原料として各種リチウム含有複合酸化物を生成した。なお、金属水酸化物粉末は、いずれもタップ密度が1.8 g/cc、二次粒子の平均粒径が21 μmである。

【0081】このようにして生成されたリチウム含有複合酸化物を正極活性物質として用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作成した。

【0082】そして、作成した円筒型非水電解液二次電池について、上述と同様な条件にて充放電サイクルを繰返し行い、2サイクル目の容量（初期容量）及び300サイクル目の容量維持率（300サイクル目の容量/2サイクル目の容量×100）を求めた。その結果を、正極活性物質の原料として用いた金属水酸化物の組成比と併せて表2に示す。

【0083】

【表2】

	Ni 比率	Co 比率	Mn 比率	Fe 比率	初期容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例9	1.0	0	0	0	1140	84.7
実施例10	0.9	0.1	0	0	1125	84.3
実施例11	0.9	0	0.1	0	1110	83.0
実施例12	0.9	0	0	0.1	1110	83.2
実施例13	0.8	0.1	0.1	0	1115	83.4
実施例14	0.8	0.1	0	0.1	1120	83.7
実施例15	0	0.9	0.1	0	1130	85.1
実施例16	0	1.0	0	0	1150	86.2

【0084】表2に示すように、実施例9～実施例16では正極活性物質の原料として水酸化ニッケル、水酸化ニッケル・コバルト、水酸化ニッケル・マンガ、水酸化ニッケル・鉄、水酸化ニッケル・コバルト・マンガ、水酸化ニッケル・コバルト・鉄、水酸化コバルト・マンガ、水酸化コバルトを用いているが、いずれも正極活性物質の原料に用いた電池においても、十分な初期容量が得られ、容量維持率も高い値になっている。

【0085】このことから、リチウムと複合させる金属成分原料はタップ密度が1.4 g/cc以上であればその組成比に依らず、同様に重負荷特性に耐え得る正極活性物質を生成できることがわかった。

【0086】実施例17

まず、以下のようにして炭酸ニッケル・コバルト粉末を生成した。

【0087】硫酸ニッケルと硫酸コバルトを所望の比で混合、溶解して調製した水溶液に、炭酸ナトリウム水溶※50

※液をゆっくり攪はんしながら投入し、非常に微細な炭酸ニッケル・コバルトを沈澱、形成した。そして、この形成された微細な炭酸ニッケル・コバルトを核にして、混合熱成することで二次粒子を形成した。この炭酸ニッケル・コバルト粉末は球状もしくは球状に類似した形状を呈しており、タップ密度が1.8 g/cc、平均粒径が21 μmである。

【0088】このようにして生成された炭酸ニッケル・コバルト粉末と、リチウム水酸化物粉末を原料として各種リチウム含有複合酸化物を生成し、生成されたリチウム含有複合酸化物を正極活性物質として用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作成した。

【0089】実施例18

実施例1で生成された水酸化ニッケル・コバルトの二次粒子と硝酸を反応させることで硝酸ニッケル・コバルト粉末を生成した。この硝酸ニッケル・コバルト粉末は球状もしくは球状に類似した形状を呈しており、タップ密

13

度が1.8g/cc、平均粒径が21 μ mである。

【0090】このようにして生成された硝酸ニッケル・コバルト粉末と、リチウム水酸化物粉末を原料として各種リチウム含有複合酸化物を生成し、生成されたリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作成した。

【0091】表施例19

実施例1で生成した水酸化ニッケル・コバルトの二次粒子を温度250℃で熱処理することにより、酸化ニッケル・コバルト粉末を生成した。この酸化ニッケル・コバルト粉末は球状もしくは球状に類似した形状を呈しており、タップ密度が1.8g/cc、平均粒径が21 μ mである。

【0092】このようにして生成された酸化ニッケル・コバルト粉末と、リチウム水酸化物粉末を原料として各種リチウム含有複合酸化物を生成し、生成されたリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いること以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作成した。

【0093】そして、作成された電池について、上述と同様な条件にて充放電サイクルを繰り返し行い、2サイクル目の容量（初期容量）及び300サイクル目の容量維持率（300サイクル目の容量/2サイクル目の容量×100）を求めた。その結果を表3に示す。

【0094】

【表3】

	原料種類	初期容量 (mAh)	容量維持率 (%)
実施例17	炭酸塩	1120	83.2
実施例18	硝酸塩	1140	85.0
実施例19	酸化物	1145	85.6

【0095】表3に示すように、実施例17～実施例19では正極活物質の原料として炭酸ニッケル・コバルト粉末、硝酸ニッケル・コバルト粉末、酸化ニッケル・コ

14

バルト粉末を用いているが、いずれを正極活物質の原料に用いた電池においても、十分な初期容量が得られ、容量維持率も高い値になっている。

【0096】このことから、リチウムと複合させる金属成分原料はタップ密度が1.4g/cc以上であれば、金属塩、金属水酸化物、金属酸化物のいずれであっても、同様に重負荷特性に耐え得る正極活物質を生成できることがわかった。

【0097】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明では、リチウム化合物と、金属塩、金属酸化物または金属水酸化物のいずれかの粉末を混合、焼成して正極活物質を製造するに際して、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物の粉末としてタップ密度が1.4g/cc以上のものを用いるので、緻密で強固な正極活物質が製造できる。このように緻密で強固な正極活物質を用いる電池では、重負荷条件で充放電を繰り返した場合でも、正極活物質の形態が維持されて微細化が抑えられ、良好なサイクル特性を発揮し、高エネルギー密度が得られる。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】正極活物質の原料のタップ密度を測定するのに用いた測定装置を示す模式図である。

【図2】上記測定装置の金属管と試験管を示す正面図である。

【図3】上記測定装置の金属管と回転翼を示す側面図である。

【図4】本発明の方法で製造された正極活物質を適用した非水電解液二次電池を示す縦断面図である。

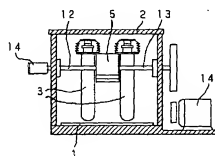
【図5】水酸化ニッケル・コバルト粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

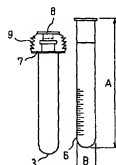
1 負極

2 正極

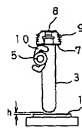
【図1】



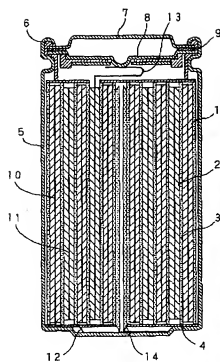
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

写真

写真代用図画

